

START-UP METHOD FOR REFORMING UNIT

Abstract of **CN1063891**

The present invention refers to a method of start-up of reforming unit. It is characterized by adding a hydrogen production reactor in hydrogenation unit of reforming plant or using one of the two hydrotreaters in hydrogenation unit as hydrogen production reactor, so that the reforming process can not only produce high purity hydrogen for start-up of reformer using bi (multi) metal reforming catalyst, but also provide qualified reforming stock. The present invention can directly use naphtha with boiling range of 50-200 deg.C, sulfur content less than 300 ppm and As content less than 1500 ppm as feedstock for reformer start-up when applied to fixed-bed or continuous moving-bed reformer using bi (multi) metal reforming catalyst.

(10) 中华人民共和国专利局

111) 公开号 CN 1063891A



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91100635.4

[51] Int.Cl⁵

C10G 49/24

[43] 公开日 1992年8月26日

[22] 申请日 91.2.6

[71] 申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

地址 100083 北京市海淀区学院路18号

[72] 发明人 赵仁殷 史桐生 冯 敢 董维正

说明书页数: 12 附图页数: 1

[54] 发明名称 重整装置的开工方法

[57] 摘要

本发明介绍了一种重整装置的开工方法, 其技术特征是在重整装置的加氢反应单元内增设一个制氢反应器, 或者使用加氢反应单元内的二个加氢反应器中的一个作为制氢反应器, 组成了一个既能制取双(多)金属重整催化剂开工用的高纯氢气, 又能提供合格的重整原料的工艺过程。

本发明用于双(多)金属重整催化剂的固定床或移动床连续重整装置时, 可直接使用馏程为 50~200℃, 含硫量不大于 300ppm, 含砷量不大于 1500ppm 的粗汽油为原料进行重整开工。

22

权 利 要 求 书

1、一种催化重整装置的开工方法，其特征在于在重整装置的加氢反应单元内增加一个制氢反应器，或者使用加氢反应单元内的二个加氢反应器中的一个作为制氢反应器，组成了一个既能制取双(多)金属重整催化剂开工用的高纯氢气，又能提供合格的重整原料的工艺过程，

制取氢气工艺：原料油经换热器1和加热炉2，被加热到 $360 \sim 450^{\circ}\text{C}$ ，被加热的原料油进入装有吸附剂和制氢催化剂的制氢反应器3，在 $360 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \sim 3.0\text{MPa}$ 、空速(体积) $8 \sim 40\text{h}^{-1}$ 、气/油(体积) $100 \sim 500:1$ 的条件下进行环烷烃脱氢反应以产生氢气；反应产物再经过换热器1和冷却器5至油气分离器6进行油气分离，所得到的液体产物返回原料油储罐，所得到的气体经过循环压缩机9后，一部分作为循环氢使用，另一部分入干燥罐7和脱硫罐8处理后，供重整开工使用；

提供重整原料工艺：将上述脱氢反应产物，直接切入装有加氢催化剂的加氢反应器4，在 $280 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \sim 3.0\text{MPa}$ 、空速(体积) $2.0 \sim 8.0\text{h}^{-1}$ 、气/油(体积) $50 \sim 300:1$ 的条件下进行加氢反应；反应产物经过换热器1和冷却器5至油气分离器6进行油气分离，所得到的液体产物经脱水处理后，即为重整所需要的合格的加氢精制油；所得到的气体经循环压缩机9后作为循环氢使用。

2、按照权利要求1所述的开工方法，其特征在于在所述的制氢反应器3内，上层装有具有脱砷、脱硫作用的吸附剂，下层装有制氢催化剂，吸附剂和催化剂的装填比为0.8~1.5:1(重量)。

3、按照权利要求1或2所述的开工方法，其特征在于所述的装填在反应器3内上层的具有脱砷、脱硫作用的吸附剂是氧化锌、氧化锰、氧化镁、氧化镍或氧化铜以及它们的混合物，或者是将上述化合物负载在氧化铝载体上，最好是氧化锌、氧化锰和氧化镁的混合物，或者是氧化镍/氧化铝。

4、按照权利要求1或2所述的开工方法，其特征在于反应器3内下层所装的制氢催化剂是含有贵金属的催化剂，最好是铂/氧化铝催化剂。

5、按照权利要求1所述的开工方法，其特征在于所述的加氢催化剂是由Ⅵ族金属和Ⅷ族金属氧化物活性物质和氧化铝和/或氧化硅载体构成，其中Ⅵ族金属最好是钨和/或钼，Ⅷ族金属最好是钴和/或镍，该催化剂还可以含有磷或氟助剂。

6、按照权利要求1所述的开工方法，其特征在于制氢反应条件最好是：温度370~440℃，压力1~1.5MPa、空速(体积)10~20h⁻¹、气/油(体积)200~300:1。

7、按照权利要求1所述的开工方法，其特征在于用于铂铈、铂锡、铂铈、铂铅、铂锆等双(多)金属重整催化剂的固定床或移动床连续重整装置时，可直接使用馏程为50~200℃，含硫量不大于300ppm，含砷量不大于1500ppb的粗汽油为原料进行开工。

重整装置的开工方法

本发明属于重整装置的开工方法，更确切地说，对于使用双(多)金属催化剂重整工艺时，在加氢反应单元内，只需附设一个反应器，毋须外供氢气和加氢精制油，既可生产合格的重整原料油，又可生产高纯氢气。

自1967年美国雪佛隆(CHEVRON)公司铂铈双金属重整催化剂实现工业化以来，催化重整技术发生了革命性变化，各国相继开发了铂铈、铂锆、铂锡、铂铈等系列多种双(多)金属重整催化剂。进入八十年代以来，为了降低催化剂成本和适应提高催化重整反应苛刻度的需要，各国又相继研究发展了贵金属(铂)含量更低、性能更好的双(多)金属催化剂。此类催化剂虽然具有活性高、选择性和稳定性好的优点，但对原料油、气中所含有的硫、砷等杂质也更为敏感。使用此类双(多)金属重整催化剂的传统开工方法，一般需采用高纯度的电解氢或重整氢或炼厂制氢，开工原料通常采用加氢精制油(砷<1ppb，硫<1ppm)。

美国专利USP4348271介绍了一种重整装置开工方法：在数个重整反应器中的第一个反应器中装入单铂重整催化剂，其它反应器则装入铂铈催化剂。开工初期仅用第一个反应器，产物经旁路(不经过后面一系列反应器)进入油气分离器后，含氢气体经脱硫、干燥后循环到前端的单铂催化剂反应器，部分氢气用于重整石脑油原料的加氢精制。待加氢精制油中硫含量小于1ppm后向重整进料。当循环气中硫化氢含量小于0.5ppm时，关闭旁路将物料切入重整反应系统，开始正常操作。该发明虽然可以提供硫含量低于

1ppm的原料油，但同时也存在着如下缺点：(1)重整装置不能全部装入对硫敏感的双(多)金属催化剂，因而影响了整个系统的重整效果；(2)产生的氢气只适用于原料油的加氢精制，而不适用于氧化态双(多)金属重整催化剂的还原和开工使用；(3)不适用于含硫高的，特别是含砷较高的原料油。

《Нефтепереработка И Нефтехимия》1980年第12期介绍了苏联敖德萨炼厂的开工技术：为了获得催化重整的开工用氢气，该技术在其加氢精制单元的二个反应器内装入单铂催化剂，然后用高纯氮气开工，以含硫量270ppm的汽油馏份为原料，当循环氢气纯度达70~75%时，开始氢气装瓶，生成油硫含量为0.5~5ppm。该技术主要存在的缺点：(1)所得的氢气质量，仅适用于作为循环氢气，而不能满足双(多)金属重整催化剂还原的要求；(2)不适用于含砷原料油；(3)需要配备高压贮氢瓶；(4)制氢催化剂用量大。

本发明的目的在于克服现有技术中所存在的缺点，提供一种适用于双(多)金属重整催化剂体系，能以砷、硫化合物含量较高的粗汽油为原料，既能生成合格的加氢精制油，又可生产高纯度氢气的开工方法。

本发明的技术特征在于在重整装置的加氢反应单元内增加一个制氢反应器，或者使用加氢反应单元内的二个加氢反应器中的一个作为制氢反应器，组成了一个既能制取双(多)金属重整催化剂开工所需要的高纯度氢气，又能提供合格的重整原料油的工艺过程。

当使用含硫、砷原料油制取氢气时，原料油经加热后进入制

氢反应器，在制氢反应条件下反应，产物经冷却后至油气分离器，所得到的液体返回原料油储罐；所得到的氢气，一部分作为循环气使用，一部分经过干燥、脱硫后装罐储备或直接切入重整反应单元，供重整催化剂还原及重整开工使用。

当使用含硫、砷原料油制取重整原料时，原料油经加热后进入制氢反应器，产物直接切入加氢反应器，用自产氢气在加氢反应条件下对原料进行加氢处理，反应产物经冷却后至油气分离器，所得到的氢气作为循环气使用；所得到的液体，经脱水处理后即为重整反应所需要的加氢精制油，可装罐储备或直接切入重整反应单元。

所述的制氢反应器内，上层装有吸附剂，其作用是脱除原料油中的砷、硫杂质，和循环气中的硫化氢气体，以避免此类杂质使下层的铂催化剂中毒；下层装有制氢催化剂，其作用是对原料油中的环烷烃进行脱氢反应，以制取氢气。其中，吸附剂和催化剂的装填比是0.8~1.5:1(重量)。

上述的吸附剂是氧化锌、氧化锰、氧化镁、氧化镍或氧化铜以及它们的混合物，或者是将上述化合物负载在氧化铝载体上，其中最好是氧化锌、氧化锰和氧化镁的混合物，或者是氧化镍/氧化铝，此类吸附剂均为工业产品，工业牌号或产品名称为 T-302、T-304(均为南京化学工业公司产品)和/或长岭炼厂生产的RAS-1吸附剂。

上述的制氢催化剂为含贵金属催化剂，最好是铂/氧化铝工业产品，铂含量一般在0.1~0.6% (以氧化铝干基重量计)，该催化剂可以是新鲜的工业单铂重整催化剂，也可是工业重整装置使

用过的经烧炭再生和/或活化处理后的单铂重整催化剂，可以是还原态的，也可以是氧化态的。

所述的加氢反应器内装有加氢催化剂工业产品，其主要作用是利用制氢反应所得氢气，对原料油进行加氢处理，制取供重整开工所需要的加氢精制油。

上述的加氢催化剂是由Ⅶ族金属和Ⅷ族金属氧化物活性物质和氧化铝和/或氧化硅载体构成，其中Ⅶ族金属最好是钨和/或钼，Ⅷ族金属最好是镍和/或钴，该催化剂还可以含有磷或氟等助剂。

所述的催化剂和吸附剂，可以是条型、球型或片型。

附图是本发明的工艺流程图。1是换热器，原料油、气经过时可与产物进行换热；2是加热炉，用于对通过的物料进行加热；3是制氢反应器；4是加氢反应器；5是冷却器，用于对产物的冷却；6是油气分离器；7是干燥罐；8是脱硫罐；9是循环压缩机；X是开关阀门。下面按制氢和生产重整原料油二种不同目的，分别描述本工艺的技术特点。

(1) 制取氢气时：先向系统内通氮气充压至0.3~0.7MPa并循环，同时制氢反应器3开始升温，当反应器入口温度达360~450℃时，开始进油。原料油、气经过换热器1和加热炉2被加热到360~450℃，进入制氢反应器3，在360~450℃、0.3~0.7MPa、空速(体积)8~40h⁻¹、气/油比(体积)100~500:1的条件下，进行环烷烃脱氢反应以制取氢气，系统升压至0.5~3.0MPa(其它反应条件不变)并由自产氢气置换系统内氮气，反应产物再经过换热器1和冷却器5至油气分离器6进行油气分离，所得到的液体产物返回原料油储罐；所得到的气体，经循环压缩机9后，一部分

作为循环氢使用，另一部分入干燥罐7和脱硫罐8处理后得到供重整开工使用的高纯氢(含 $H_2 > 99\%$ ， C_2^+ 烃 $< 0.5\%$ ， $H_2S < 1ppm$)。

(2) 生产重整原料油时：先向系统内通氮气充压至 $0.3 \sim 0.7$ MPa并循环，同时制氢和加氢反应器开始升温，当制氢反应器入口温度达 $360 \sim 450^\circ C$ 时，切除加氢反应器，然后开始向制氢反应器进油以制取氢气，系统升压并由自产氢气置换系统内氮气，当系统压力升至所需要的反应压力时恒压，并将加氢反应器1串联切入系统，形成制氢—加氢反应体系。制氢反应产物直接进入加氢反应器4，在 $280 \sim 360^\circ C$ 、 $0.5 \sim 3.0$ MPa、空速(体积) $2.0 \sim 8.0 h^{-1}$ 、气/油比(体积) $50 \sim 300:1$ 的条件下进行加氢反应，反应产物经换热器1和冷却器5至油气分离器6进行油气分离，所得到的液体产物经脱水处理后，即为重整所需要的加氢精制油(砷 $< 1ppb$ ，硫 $< 1ppm$)，所得到的气体经循环压缩机9后作为循环氢使用。

上面所述的制氢反应条件最好为：温度 $370 \sim 440^\circ C$ ，压力 $1 \sim 1.5$ MPa，空速(体积) $10 \sim 20 h^{-1}$ ，气/油比(体积) $200 \sim 300:1$ 。

本发明在用于铂铈、铂锡、铂铈、铂锆、铂铅等双(多)金属催化剂的固定床或移动床连续重整装置时，可直接使用馏程为 $50 \sim 200^\circ C$ ，含硫量不大于 $300ppm$ ，含砷量不大于 $1500ppb$ 的粗汽油为原料进行开工。

本发明与现有技术相比，具有如下优点：

① 在重整开工时，无需外购高纯氢和加氢精制油，可为重整操作提供自产的高纯氢气，并用自产的高纯氢对原料油进行加氢精制，以提供重整开工所需要的合格原料。

② 本发明由于在加氢反应单元增加了一个制氢反应器，与

加氢反应器一起，构成了制氢—加氢系统，以保证为重整装置提供高纯氢气和优质原料，使后面的重整反应单元内一系列重整反应器，均装填高活性的双(多)金属重整催化剂，因而提高了重整反应的反应效果。

③ 本发明由于在制氢反应器上层装填了具有脱砷、脱硫作用的吸附剂，因此可直接使用砷、硫等杂质含量较高的粗汽油馏份作为重整装置的开工原料。

④ 本发明由于可为重整反应提供优质的原料油和高纯度氢气，因而可提高双(多)金属重整催化剂的催化活性，并可延长其使用寿命。

⑤ 本发明由于在工艺流程上充分而合理地利用了重整装置原加氢反应单元内的设备、管线、仪表等，因而较常规的贮氢瓶法相比，具有投资省、见效快、操作安全且简便等优点。

下面通过实例进一步描述本发明的技术特点。

例 1 ~ 2

实例1~2介绍了制取高纯氢气的工艺过程。

制氢反应器上层装有T-302吸附剂(南京化学工业公司产品)，下层装有高铂小球催化剂(长岭炼油厂产品)，吸附剂与催化剂装填比为1.3:1(重量)。向系统内通氮气充压至0.5MPa并循环，同时反应器开始升温，待反应器入口温度升至370℃时开始进油。

物料流经换热器和加热炉后被加热到370℃，进入制氢反应器进行环烷烃脱氢反应以生产氢气，同时反应器以每小时30℃的速度升温到规定的反应温度恒温，反应产物经换热器和冷却器至油气分离器进行油器分离，所得到的油(液体)返回原料油储罐，所

得到的气体经循环压缩机后作为反应的循环气，逐步置换系统内的氮气，同时将系统压力控制在1MPa。进油4小时后，循环氢气经压缩机后，部分切入干燥罐和脱硫罐，便可得到高纯氢气，可装瓶储备或直接切入重整单元，供重整催化剂还原和开工使用。原料油组成、反应条件和产物组成见表1。

实 例 3

本实例介绍了生产加氢精制油的工艺过程。

制氢反应器上层装有T-302吸附剂(南京化学工业公司产品)，下层装有长岭炼油厂生产的、曾在重整装置上使用后经烧炭再生处理过的高铂小球重整催化剂，吸附剂与催化剂的装填比为1.3:1(重量)。加氢反应器内装有3761加氢催化剂(石油三厂产品)。

向系统内通氮气充压至0.5MPa并循环，同时制氢和加氢反应器开始升温，当制氢反应器入口温度达370℃时，切除加氢反应器，然后开始向制氢反应器进油以制取氢气，系统升压并由自产氢气置换系统内的氮气，当系统压力达1.5MPa时，恒压，并将加氢反应器串联切入系统，形成制氢—加氢反应体系。加氢反应产物经换热器和冷却器后至油气分离器，所得到的液体经脱水塔后即为重整反应所需要的加氢精制油，装罐储存或直接切入重整反应单元供重整开工使用。

原料油、反应条件及产物组成见表2。

实 例 4 ~ 5

实例4~5描述了生产加氢精制油的工艺过程。

制氢反应器上层装有T-302吸附剂(南京化学工业公司产品)，下层装有高铂小球重整催化剂(长岭炼油厂产品)，吸附剂与催化

剂的装填比均为0.8 : 1(重量)。加氢反应器内装有3761加氢催化剂(石油三厂产品)。

向系统内通氮气充压至0.5MPa并循环。同时制氢和加氢反应器开始升温。当制氢反应器入口温度分别达到380℃和370℃时，切除加氢反应器，然后开始向制氢反应器进油以制取氢气。系统升压并由自产氢置换系统内的氮气，当系统压力达3.0MPa时恒压，并将加氢反应器串联切入系统，形成制氢—加氢反应体系。反应流程同例3。反应油、反应条件及产物组成见表3。

实 例 6

本实例介绍了制取加氢精制油的工艺过程。

制氢反应器上层装有RAS—1吸附剂(长岭炼油厂产品)和 T—302吸附剂的混合保护剂，其混合比例为1 : 1(重量)，下层装有长岭炼油厂生产的高铂小球重整催化剂。混合保护剂与催化剂的装填比为1 : 1(重量)。加氢反应器内装有CH—7加氢催化剂(长岭炼油厂产品)。

向系统内通氮气充压到0.5MPa并循环。同时制氢和加氢反应器开始升温。当制氢反应器入口温度达385℃时，切除加氢反应器。然后开始向制氢反应器进油以制取氢气。系统升压并由自产氢置换系统内的氮气，当系统压力达1.5MPa时恒压，并将加氢反应器串联切入系统，形成制氢—加氢反应体系。反应流程同例3。反应油、反应条件及产物组成见表4。

表 1

反应条件	反应器入口温度, °C	400	445
	压 力, MPa	1.0	1.0
	空 速, 体积, h ⁻¹	16.3	38.0
	循环气/ 油. 体积	210	500
原料性质	密 度	0.7382	0.7382
	馏 程, °C IBP	87.0	87.0
	10%	102.0	102.0
	50%	119.5	119.5
	90%	142.0	142.0
	FBP	163.5	163.5
	杂 质, As, ppb	416	416
	S, ppm	59	59
产 物	气体组成, H ₂ , V%	>99.5	>99.2
	C ₂ ⁺ 烃, V%	<0.4	<0.5
	H ₂ S, ppm	< 1	< 1

表 2

反应条件	制氢	反应器入口温度, °C 压力, MPa 空速, 体积, h ⁻¹ 循环气/油, 体积	370 1.5 16.6 285
	加氢	反应器入口温度, °C 压力, MPa 空速, 体积, h ⁻¹ 循环气/油, 体积	340 1.5 5.2 285
原料油性质	密度		0.7229
	馏程, IBP, °C		50
	10%		83
	50%		114.5
	90%		139.5
	FBP		160.5
	杂质, As, ppb		525.5
	S, ppm		41.59
产物	精制油杂质, As, ppb		<1
	S, ppm		<0.5

表 3

反 应 条 件	制 氢	反应器入口温度, $^{\circ}\text{C}$ 压 力, MPa 空 速, 体积, h^{-1} 循环气/油, 体积	380 3.0 11.2 300	365 2.0 8.4 100
	加 氢	反应器入口温度, $^{\circ}\text{C}$ 压 力, MPa 空 速, 体积, h^{-1} 循环气/油, 体积	340 3.0 4.0 300	285 2.0 2.5 100
原 料 油 性 质	密 度		0.7440	0.7440
	馏 程, IEP, $^{\circ}\text{C}$		71	71
		10%	105	105
		50%	129	129
		90%	154	154
		FBP	187	187
产 物	杂 质, As, ppb S, ppm		22 83	22 83
	精制油杂质, As, ppb S, ppm		<1 <1	<1 <1

表 4

反 应 条 件	制 氢	反应器入口温度, °C 压 力, MPa 空 速, 体积, h ⁻¹ 循环气/ 油, 体积	385 1.5 16 300
	加 氢	反应器入口温度, °C 压 力, MPa 空 速, 体积, h ⁻¹ 循环气. 油, 体积	340 1.5 4 300
原 料 油 性 质	密 度		0.7380
	馏 程, °C . IBP		73
	10%		90
	50%		117
	90%		155
	FBP		178
	杂 质, As, ppb		1285
	S, ppm		273
产 物	精制油杂质, As, ppb		<1
	S, ppm		<1

